

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年3月4日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/018488 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07F 7/08, C08G 61/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010538

(22) 国際出願日: 2003年8月20日 (20.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-244315 2002年8月23日 (23.08.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術  
振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY  
CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市  
本町四丁目1番8号 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口 茂弘 (YA-  
MAGUCHI, Shigehiro) [JP/JP]; 〒464-0083 愛知県 名古屋市 千種区北千種 1-9-1-2 1 4 Aichi (JP). 徐  
彩虹 (XU, Caihong) [CN/JP]; 〒464-0819 愛知県 名  
古屋市 千種区四谷通 2-2-5 B Aichi (JP). 玉尾 皓平  
(TAMAO, Kohei) [JP/JP]; 〒606-8301 京都府 京都市 左  
京区吉田泉殿町 4 4-1 4 Kyoto (JP).(74) 代理人: 原 謙三 (HARA, Kenzo); 〒530-0041 大阪府 大  
阪市 北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル  
原謙三国際特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:  
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。(54) Title:  $\pi$ -CONJUGATED ORGANIC MATERIAL OF POLYCYCLIC FUSED RING TYPE, INTERMEDIATE THEREFOR,  
AND PROCESS FOR PRODUCING  $\pi$ -CONJUGATED ORGANIC MATERIAL OF POLYCYCLIC FUSED RING TYPE(54) 発明の名称: 多環縮環型  $\pi$  共役有機材料、およびその合成中間体、並びに多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の製造方法(57) Abstract: A  $\pi$ -conjugated organic material of the polycyclic fused ring type which is obtained by reacting a linear hydrocarbon comprising a triple bond and a hydrocarbon which is a benzene ring having an organosilicon as a substituent (an arylacetylene compound or phenylacetylene compound) with a metallic reducing agent to cause an intramolecular reductive cyclization reaction to proceed between the silicon and a carbon having the triple bond; and a process for producing the  $\pi$ -conjugated organic material of the polycyclic fused ring type. The  $\pi$ -conjugated organic material of the polycyclic fused ring type is applicable to luminescent materials, e.g., an organic electroluminescent (EL) element, and charge-transporting materials.(57) 要約: 有機ケイ素を置換基に有するベンゼン環を炭化水素として、三重結合を備えた直鎖式炭化水素 (アリー  
ルアセチレン系化合物、フェニルアセチレン系化合物) に対して、金属還元剤を反応させることにより、ケイ素と  
三重結合を有する炭素との間にて分子内還元的環化反応を進行させて得られる多環縮環型  $\pi$  共役有機材料、および  
その製造方法。有機電界発光 (EL) 素子等の発光材料や、電荷輸送材料に適用可能な多環縮環型  $\pi$  共役有機材  
料、その合成中間体、および多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の製造方法を提供する。

## 明 細 書

多環縮環型  $\pi$  共役有機材料、およびその合成中間体、並びに多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の製造方法

## 技術分野

- 5        本発明は、有機電界発光（E L）素子等の発光材料や、電荷輸送材料に適用可能な多環縮環型  $\pi$  共役有機材料、その合成中間体、および多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の製造方法に関するものである。

## 背景技術

- 10       従来、電界発光（E L）する発光素子を用いた表示装置は、小電力化や薄型化が可能なことから、種々研究され、さらに、有機材料から成るE L発光素子は、軽量化や大型化が容易なことから活発に検討されてきた。

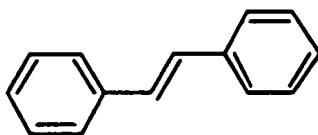
- 15       特に、光の三原色の一つである青色をはじめとする発光特性を有する有機材料の開発、および正孔、電子などの電荷輸送能（半導体や超電導体となる可能性を有する）を備えた有機材料の開発は、高分子化合物、低分子化合物を問わずこれまで活発に研究されてきた。

- 20       しかし、色純度、発光効率の点、あるいは電荷（キャリア）移動度およびキャリア注入の点で、本当に優れた特性を備えた有機材料は依然限られており、現在、この分野における最大の課題の一つとなっている。

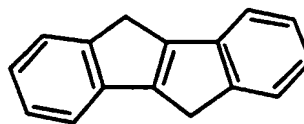
高発光効率および高電荷輸送能を備えた有機材料の設計においては、

## 2

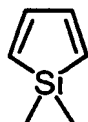
高い平面性をもつ $\pi$ 共役系骨格を有する分子を構築することが有効な方法の一つとして挙げられている。その端的な例として、下記のtrans-スチルベンは、室温、溶液状態で0.05以下の蛍光量子収率しか発揮できないのに対し、その骨格をメチレン鎖で架橋した、下記の5,10-ジヒドロインデノ[2,1-a]インデンは、室温でも1に近い蛍光量子収率を発揮できることが知られている (J. Saltiel, A. Marinari, D. W. L. Chang, J. C. Mitchener, and E. D. Megarity, J. Am. Chem. Soc., Vol.101, pp2982 (1979)、J. Saltiel, O. C. Zafirion, E. D. Megarity, and A. A. Lamola, J. Am. Chem. Soc., Vol.90, pp4759 (1968))。



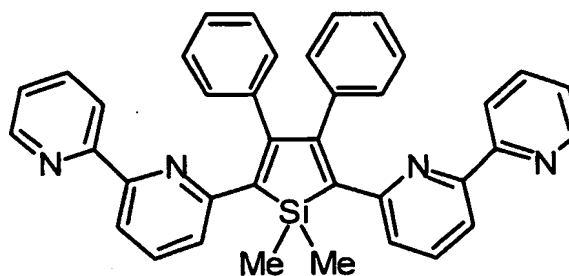
trans-スチルベン



5,10-ジヒドロインデノ[2,1-a]インデン



シロール



高い電子輸送能をもつシロール化合物

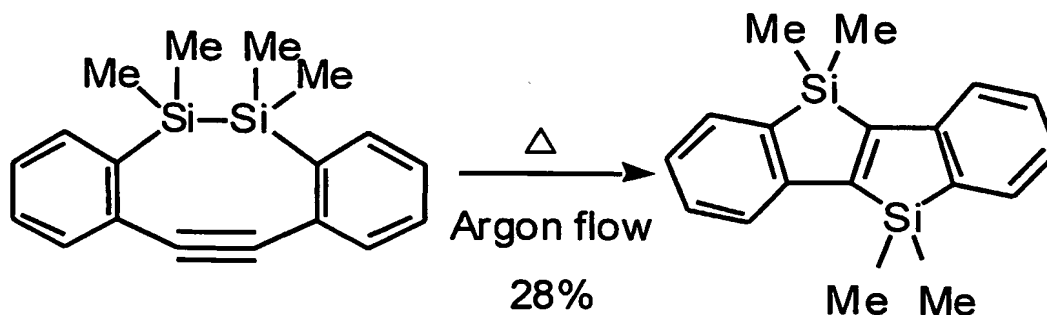
本発明者らは、上記のメチレン鎖をケイ素置換基に置き換えることを考えた。ケイ素で置き換えた場合も、メチレン鎖の場合と同様に高い発光効率を発揮できる。それに加え、ケイ素を導入した場合、ケイ素の置換基効果により高い電荷輸送能も併せ持たせることが可能となる。

## 3

これは、シクロペンタジエンのケイ素類縁体であるシラシクロペンタジエン（シロール）環（上記化学式を参照）を含む $\pi$ 共役化合物が高い電子移動度をもち、電子輸送材料として極めて高い特性を有することが知られているからである（M. Uchida, T. Izumizawa, T. Nakano, S. Yamaguchi, K. Tamao, K. Furukawa, Chem. Mater., Vol.13, pp268 (2001)）。

このような化合物としては、5,5,10,10-テトラメチル-5,10-ジシラ-5,10-ジヒドロインデノ[2,1-a]インデンが、下記の反応式（I）に示す方法により得られることが知られている（M. Serby, S. Ijadi-Maghsoodi, and T. J. Barton, XXXIIIth Symposium on Organosilicon Chemistry, Abstract No. PA-35, April 6-8, 2000, Saginaw, Michigan, USA）。

反応式（I）



しかし、その合成法は、下記の反応式に示すように、特殊な高温熱分解反応によるものであり、①大量合成に向かない、②高分子合成に必要な官能基をもつ誘導体の合成に向かない、および③多環縮環型の化合物の合成に応用できないといった合成上の致命的な制約があった。

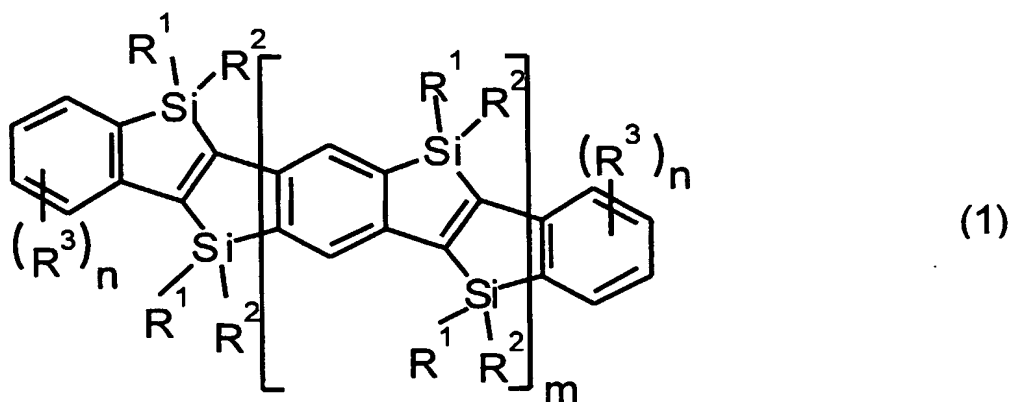
本発明者らは、これらの各制約を克服すべく、概念的に新しい合成法

の開発に取り組み、本発明に至った。

# 発明の開示

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記式（１）  
 5 で示される構造を備えた化合物、およびその製造方法を新たに見出し、  
 また、これを繰り返し単位に含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が  
 $10^3 \sim 10^8$ であることを特徴とする高分子化合物およびその製造方法を  
 新たに見出した。さらに、それらが高い発光特性や電荷輸送能をもつ  
 ことを見出し、本発明を完成した。

10 本発明の多環縮環型  $\pi$  共役材料は、上記課題を解決するために、下記  
 の式（１）



20 [式（１）中、 $R^1$ 、および $R^2$ 、は、それぞれ独立に、水素原子、アル  
 キル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ  
 基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、ア  
 リールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基  
 、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基  
 、置換シリルオキシ基、１価の複素環基、フッ化アルキル基、またはハ

ロゲン原子を示し、 $R^3$ は、水素原子，アルキル基，アルキルチオ基，アリーールアルキル基，アリーールチオ基，アリーールアルキルチオ基，アリーールアルケニル基，アリーールアルキニル基や，アルコキシ基，アリーールオキシ基，アリーールアルコキシ基，アミノ基，置換アミノ基，置換シリル基，置換シリルオキシ基，ハロゲン原子，トリフルオロメチル基，カルバモイル基，置換カルバモイル基，イミノ基，置換イミノ基，オキサゾリジル基，アミノアルキル基，アルコキシアルキル基，スルフォ基，置換スルフォ基，置換スルファモイル基，リン酸エステル基，シアノ基，アリーール基，またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 $m$ は1～50の値をとり、 $n$ は0～4の値をとる]にて表される化合物を有することを特徴としている。

上記構成によれば、ベンゼン環とシロール環とを縮合させた、平面型の多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料であるので、高い発光特性や電荷輸送能を発揮でき、EL用等の発光有機材料や、電荷輸送有機材料などに有効に使用できる。

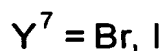
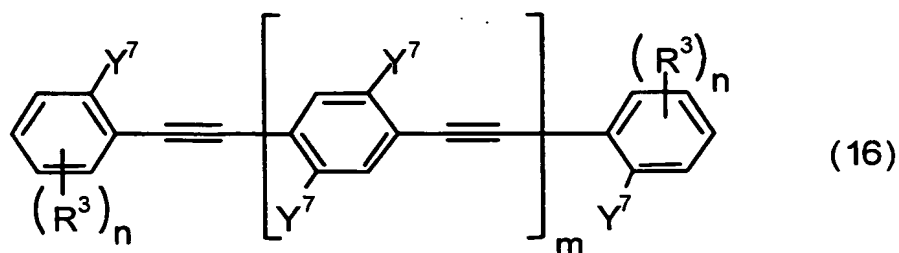
なお、「 $m$ は1～50の値をとり」は、 $m$ が1から50までの整数の何れかに設定されることを意味し、「 $n$ は0～4の値をとる」は、 $n$ が0から4までの整数の何れかに設定され、かつ $n$ が0～3のときは4との差の数だけ、ベンゼン環の置換基が水素原子であることを意味している。

本発明のさらに他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載によって十分わかるであろう。また、本発明の利益は、添付図面を参照した次の説明で明白になるであろう。

発明を実施するための最良の形態

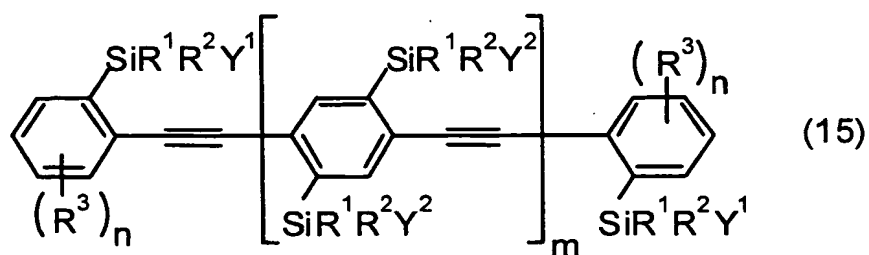
本発明の実施の形態について説明すれば、以下の通りである。

反応式 (II)



1) base

2)  $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiY}^8\text{Y}^9$



まず、本発明に係る、シロール環を有する、前記の式 (1) にて示される環化生成物 (多環縮環型  $\pi$  共役有機材料) は、例えば上記の式 (15) により示される、有機ケイ素を置換基に有するベンゼン環を炭化水素として、三重結合を備えた直鎖式炭化水素 (アリールアセチレン系化合物、フェニルアセチレン系化合物) に対して、金属還元剤を反応させることにより、ケイ素と三重結合炭素との間にて分子内還元的環化反応を進行させて得られる。上記直鎖式炭化水素では、三重結合を2以上有するポリイン類 (polyynes) であってもよい。

次に、上記の式 (15) で示される化合物に関する合成例について説明

する。上記の反応式 (II) にて示すように、式 (16) で示される原料を、有機金属塩基を用いたハロゲン-メタル交換反応によりポリメタル化した後、 $R^1R^2SiY^8Y^9$  の一般式で表される有機ケイ素試薬で捕捉することにより、式 (15) で示される化合物を合成することができる。

5       この際、用いる有機金属塩基としては、 $n-BuLi$ 、 $s-BuLi$ 、 $t-BuLi$  などの有機リチウム試薬、あるいはアルキルグリニャール試薬、アルキルマグネシウムアミドなどの有機マグネシウム試薬が使用できる。このうち、 $tert-BuLi$  ( $t-BuLi$ ) を用いて、溶媒としての THF 中でメタル化を行うとき、最も収率がよい。

10       また、有機ケイ素試薬  $R^1R^2SiY^8Y^9$  において、 $Y^8Y^9$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、または置換スタンニル基である。

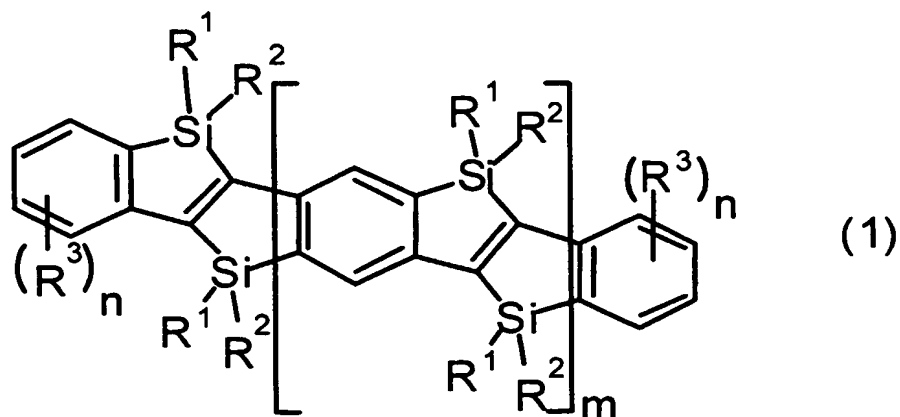
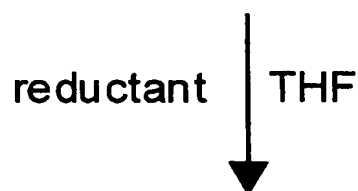
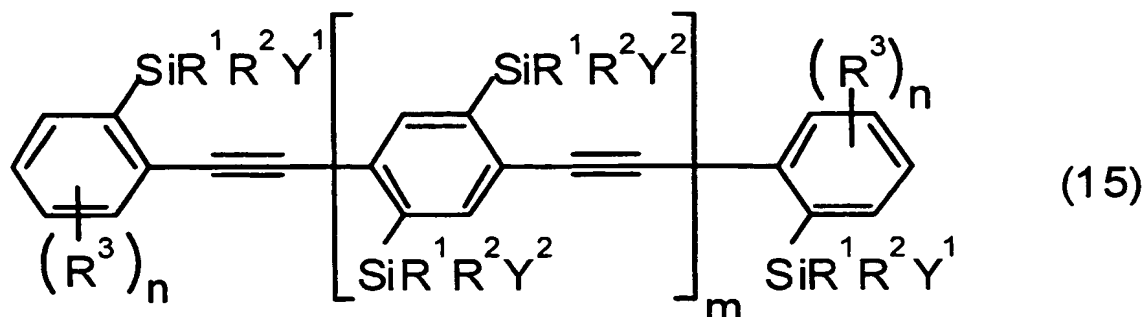
15       式 (15) において、 $Y^1$ 、 $Y^2$  としては、水素原子またはアルコキシ基が特に有用である。 $Y^1$ 、 $Y^2$  の少なくとも一方が水素原子である場合、合成に用いる有機ケイ素試薬  $R^1R^2SiY^8Y^9$  としては、 $R^1R^2SiH_2$ 、 $R^1R^2SiHCl$  などが使用できる。 $Y^1$ 、 $Y^2$  がアルコキシ基である場合、合成に用いる有機ケイ素試薬  $R^1R^2SiY^8Y^9$  としては、 $R^1R^2Si(OR)_2$ 、または  $R^1R^2SiCl(NR_2)$  が使用できる。後者の場合  
20       合には、 $R^1R^2SiCl(NR_2)$  と一旦反応させた後、単離せずに、そのまま塩化アンモニウムなどの酸触媒存在下、アルコールと反応させることにより目的生成物を得ることができる。

続いて、前記の分子内還元的環化反応について、下記の反応式 (III) に基づき説明する。式 (15) で示される化合物を金属還元剤と反応させる



ことにより、分子内還元的環化反応が進行し、式（１）で示される環化生成物が得られる。

反応式 (III)

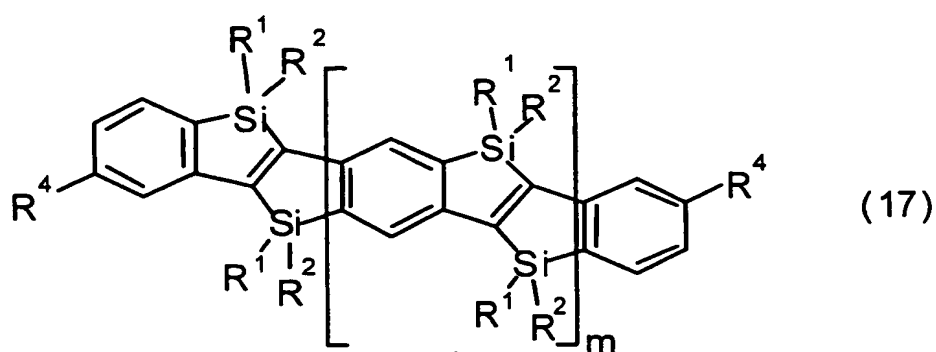


この際、金属還元剤としては、リチウム、リチウムナフタレニド、リチウムビフェニリド、リチウム(4,4'-ジ-tert-ブチルビフェニリド)、リチウム[8-(N,N-ジメチルアミノ)ナフタレニド]、リチウム/液化アンモニア、ナトリウム、ナトリウムナフタレニド、ナトリウムビフェニリド、ナトリウム(4,4'-ジ-tert-ブチルビフェニリド)、ナトリウム[8-(N,N-ジメチルアミノ)ナフタレニド]、ナトリウム/液化アンモニア、カリウム、カリ

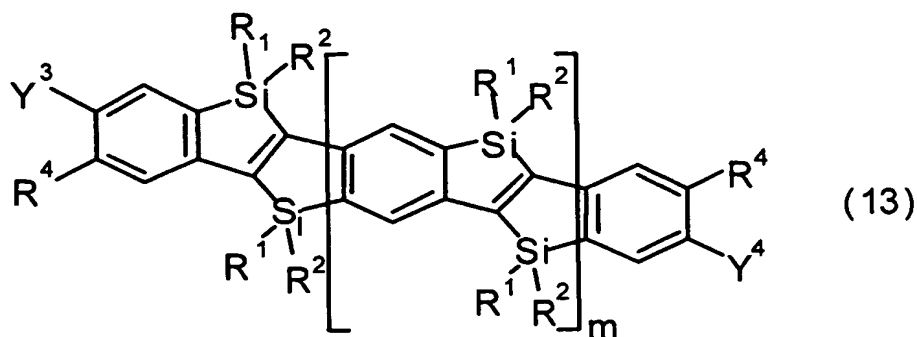
ウムグラファイトなどが挙げられる。

溶媒としては、THFの他、ジエチルエーテルやジメチルエーテル、  
1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル系溶媒が使える。反応温度としては、  
-78度から+50度、好ましくは、-20度から+30度で行うこと  
5 ができる。

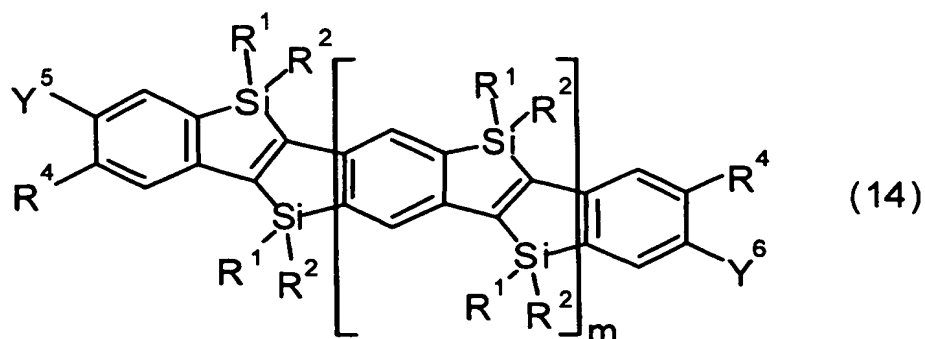
反応式 (I V)



1) base



2) electrophile



## 10

次に、式（14）で示される合成中間体の合成について、上記の反応式（IV）に基づき説明する。まず、上記の反応式（IV）に示すように、式（1）で示される化合物のうち、式（17）の構造をもつ化合物を原料に用い、これを有機金属塩基と処理しオルトメタル化を行い、式（13）  
5 で示されるジメタル化物に変換した後、求電子性ハロゲン化剤あるいは求電子性メタル化剤と処理することにより、式（14）に示される化合物を合成することができる。

この際、有機金属塩基試薬としては、 $n\text{-BuLi}$ 、 $s\text{-BuLi}$ 、 $t\text{-BuLi}$ などの有機リチウム試薬、アルキルマグネシウムアミドなどの有機マグネシウム試薬、 $\text{Li}[\text{t-Bu}_2\text{ZnTMP}]$ （TMP：2,2,6,6-テトラメチルピペリジン）などの亜鉛アート錯体あるいは $n\text{-BuLi}/\text{tert-BuOK}$ 混合試薬が使用できる。このうち、 $\text{sec-BuLi}$ を用いてTHF中でメタル化を行うとき、最も収率がよい。

また、求電子性ハロゲン化剤としては、 $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{ICl}$ 、 $\text{NIS}$ 、 $\text{NBS}$ 、 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCl}_2\text{CCCl}_2\text{Br}$ 、または $\text{BrF}_2\text{CCF}_2\text{Br}$ などを使用できる。

また、求電子性メタル化剤としては $\text{Me}_3\text{SnCl}$ 、 $\text{Bu}_3\text{SnCl}$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ 、 $\text{R}^3\text{SiCl}$ 、 $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR})\text{Cl}$ 、 $\text{RSi}(\text{OR})_2\text{Cl}$ 、 $\text{Si}(\text{OR})_3\text{Cl}$ 、 $\text{R}_2\text{SiF}_2$ 、 $\text{RSiF}_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ 、 $(i\text{PrO})\text{B}(-\text{OCH}_2\text{CMe}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O}-)$ 、 $\text{ClB}(\text{NR}_2)_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MgI}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{ZnBr}_2$ 、 $\text{ZnI}_2$ 、または $\text{ZnCl}_2(\text{tmen})$ などが使用できる（但し、上述のRはアルキル基を示す）。

続いて、式（4）で示される繰り返し単位を含む高分子化合物（重合体）の合成について説明する。

式(13)あるいは式(14)で示される官能基をもつ誘導体を原料に用いたニッケル触媒ホモカップリングによりそれ自身のホモポリマーを合成することができる。また、熊田-玉尾カップリング反応、根岸反応、小杉-右田-Stille反応、鈴木-宮浦反応、園頭-萩原反応、溝呂木-Heck反応などの一連の遷移金属触媒クロスカップリング反応を行うことにより、前述した式(7)-(12)で示されるモノマーとの共重合体を合成することができる。

以下、各実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

#### 〔実施例1〕

本実施例1の各合成スキームを、以下の反応式(V)に基づき以下に示す。

最初に、式(15)にて示される原料化合物の一例としての、ビス[2-(エトキシジメチルシリル)-5-(メトキシ)フェニル]アセチレン(2ba)の合成方法について下記の反応式(V)に基づいて説明する。

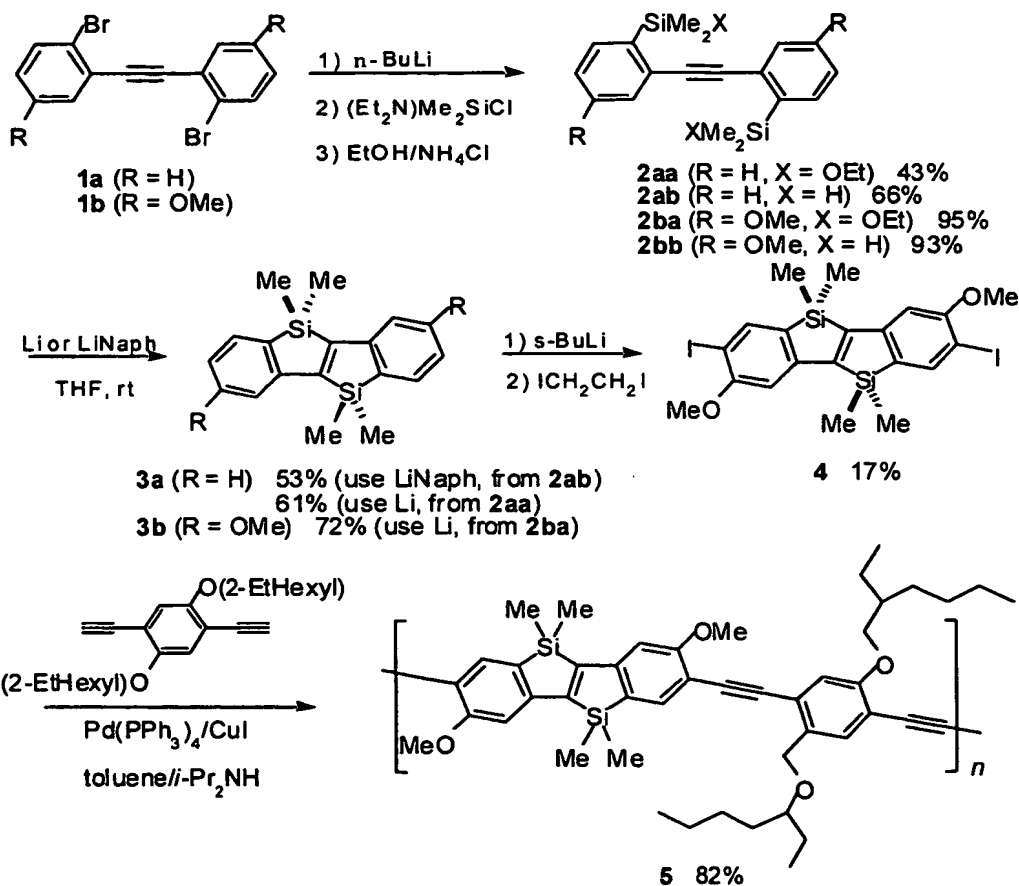
化合物1b (5.50 g, 13.9 mmol)のジエチルエーテル溶液(280 mL)にn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.6M, 18.6 mL, 29.8 mmol)を、-35度で滴下して加えた。-30°Cから-25°Cに温度を保ちながら4時間攪拌した後、反応溶液に(N,N-ジエチルアミノ)ジメチルクロロシラン(5.0 g, 30.2 mmol)を-25°Cで5分間かけて滴下した。

滴下終了後、反応混合物をゆっくりと室温まで昇温しながら12時間攪拌した。その後、エチルアルコール(3.7 mL, 63.4 mmol)および塩化アンモニウム(0.40 g, 7.5 mmol)を加え、さらに23時間室温で攪拌した。反応液を濾過し、不溶物をのぞいた後、濾液を減圧下で濃縮した。

## 12

得られた混合物をフロリジルカラムクロマトグラフィー (100~200 mesh, 5/1 hexane/AcOEt) により精製することにより、目的物 2 b a (5.85 g, 13.2 mmol) を白色固体として収率 95% で得ることができた。

反応式 (V)



得られた目的物 2 b a の物性値を  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、 $^{29}\text{Si}$  NMR にてそれぞれ測定し、それらの結果を以下に示した。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.48 (s, 12H), 1.20–1.24 (m, 6H), 3.72~3.79 (m, 4H), 3.82 (s, 6H), 6.90 (dd,  $J = 2.4$  and 6.0 Hz, 2H), 7.12 (d,  $J = 2.4\text{Hz}$ , 2H), 7.56 (d,  $J = 8.4\text{Hz}$ , 2H)。

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.72, 18.67, 55.15, 58.75, 92.73,

13

113.66, 117.38, 129.26, 131.60, 135.88, 160.21.

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.46.

Anal. Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{Si}_2$ : C, 65.11; H, 7.74. Found: C, 65.37; H, 7.79.

5 次に、上記反応式 (V) に示す他の合成例としての、ビス[2-(エトキシジメチルシリル)フェニル]アセチレン(2 a a)について説明する。

化合物 2 a a は、化合物 2 b a の合成と同様の手法の合成により得られた。その収率は、43%であった。

得られた目的物 2 a a の物性値を  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、 $^{29}\text{Si}$  NMR にてそれぞれ測定し、それらの結果を以下に示した。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.52 (s, 12H), 1.21-1.25 (m, 6H), 3.75-3.82 (m, 4H), 7.33-7.40 (m, 4H), 7.53-7.58 (m, 2H), 7.65-7.68 (m, 2H)。

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -0.88, 18.62, 58.87, 93.19, 127.37, 127.98, 129.28, 131.90, 134.26, 140.42。

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.59。

次に、上記反応式 (V) に示すさらに他の例としての、ビス[2-(ジメチルシリル)-5-(メトキシ)フェニル]アセチレン(2 b b)について説明する。

20 化合物 1 b (2.87 g, 7.25 mmol) のジエチルエーテル溶液 (145 mL) に *n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.6 M, 9.7 mL, 15.52 mmol) を、-35 度で滴下した。反応溶液を -30 度から -25 度に温度を保ちながら 4 時間攪拌した後、ジメチルクロロシラン (2.5 mL, 22.5 mmol) を -78 度で加えた。そして、反応混合物をゆっくりと室温まで昇温しながら 3

時間攪拌した。

濾過により不溶物を除去した後、濾液を減圧下で濃縮することにより、目的物 2 b b (2.38 g, 6.71 mmol) を白色固体として収率 93% で得ることができた。得られた目的物 2 b b の物性値を  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、 $^{29}\text{Si}$  NMR にてそれぞれ測定し、それらの結果を以下に示した。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.42 (d,  $J = 3.9$  Hz, 12H), 3.82 (s, 6H), 4.59 (m, 2H), 6.89 (dd,  $J = 2.4$  and 8.1 Hz, 2H), 7.08 (d,  $J = 2.7$  Hz, 2H), 7.46 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H)。

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -3.42, 55.18, 92.45, 113.79, 117.22, 129.90, 130.91, 136.11, 160.18。

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -17.38。

Anal. Calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_2$ : C, 67.74; H, 7.39. Found: C, 67.47; H, 7.25。

次に、上記反応式 (V) に示すさらに他の例としての、ビス[2-(ジメチルシリル)フェニル]アセチレン(2 a b)について説明する。化合物 2 a b は、上述した化合物 2 b b の合成と同様の手法により収率 66% で合成した。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.46 (d,  $J = 3.9$  Hz, 12H), 4.59 (m, 2H), 7.30-7.40 (m, 4H), 7.53-7.58 (m, 4H)。

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -3.65, 92.88, 127.50, 128.75, 129.15, 131.62, 134.63, 139.78。

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -16.58。

Anal. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Si}_2$ : C, 73.40; H, 7.53. Found: C,

73.40; H, 7.53.

本発明の有機材料としての2,7-ジメトキシ-5,5,10,10-テトラメチル-5,10-ジシラ-5,10-ジヒドロインデノ[2,1-a]インデン(3b)を得た例について、上記反応式(V)に基づき以下に説明する。

5       まず、化合物2ba (0.92 g, 2.07 mmol) およびリチウム(0.06 g, 8.7 mmol)の混合物にTHF (85 mL)を加え、5時間室温で撹拌した。反応混合物に水を加えた後、ジエチルエーテルを用いて抽出した。得られた有機層であるエーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過により乾燥剤を除いた後に、濾液を減圧下で濃縮した。

10       その後、上記濃縮物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、その精製物をさらにヘキサンから再結晶を行うことにより、0.53 g (1.50 mmol)の目的物3bを無色結晶として収率72%で得ることができた。

15        $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.43 (s, 12H), 3.84 (s, 6H), 6.74 (dd,  $J = 2.4$  and  $7.8$  Hz, 2H), 6.85 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 7.47 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H)。

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -3.14, 55.25, 110.21, 112.28, 131.19, 132.98, 151.30, 161.46, 164.79。

$^{29}\text{Si NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -1.78。

20       Anal. Calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}_2$ : C, 68.13; H, 6.86. Found: C, 67.97; H, 6.86.

次に、ビス(シリルフェニル)アセチレン誘導体に対する、リチウムナフタレニドを還元剤とする分子内還元的環化反応により本発明の有機材料としての5,5,10,10-テトラメチル-5,10-ジシラ-5,10-ジヒドロインデ



ノ[2,1-a]インデン(3a)を得た例について、上記反応式(V)に基づき以下に説明する。

まず、リチウム(132 mg, 19.03 mmol)およびナフタレン(2.44 g, 19.04 mmol)のTHF溶液(15 mL)を室温で4時間攪拌することにより、  
5 リチウムナフタレニドを調製した。この溶液に対して、前述の化合物2ab(1.40 g, 4.75 mmol)のTHF溶液(10 mL)を室温に加え、その後、10時間攪拌を続けた。

溶媒を減圧下で留去した後、得られた混合物にクロロホルムを加え、不溶物を濾過により除去した。濾液を減圧下で濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製することにより、0.87 gの粗  
10 生成物を得た。さらに、ヘキサンより再結晶することにより0.73 g(2.51 mmol)の目的生成物3aを収率53%で無色結晶として得た。

また、この化合物3aは、前述の化合物2aaを用い、上記化合物3bの合成で記した手法を用いることによっても合成できる。その場合の  
15 収率は61%であった。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.45 (s, 12H), 7.17-7.39 (m, 6H), 7.54-7.57 (m, 2H)。

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -3.42, 124.65, 126.23, 129.94, 132.06, 140.48, 149.42, 163.67。

20  $^{29}\text{Si NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -0.75。

Anal. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Si}_2$ : C, 73.91; H, 6.89. Found: C, 73.72; H, 6.86。

続いて、本発明の有機材料としての2,7-ジヨード-3,8-ジメトキシ-5,5,10,10-テトラメチル-5,10-ジシラ-ジシラ-5,10-ジヒドロインデノ

[2,1-a]インデン(4)を得た例について、上記反応式(V)に基づき以下に説明する。

最初に、化合物3b (0.20 g, 0.57 mmol)のTHF溶液(7 mL)にsec-  
ブチルリチウム/シクロヘキサン/ヘキサン溶液(0.98 M, 2.4 mL, 2.35  
5 mmol)を-78度で滴下した。

上記溶液を-78度から-25度まで徐々に昇温しながら8時間攪拌  
した後、反応溶液に1,2-ジヨードエタン(0.67 g, 2.4 mmol)のTHF (5  
mL)溶液を5分間かけて滴下して加え、さらに30分攪拌した。

反応混合物に飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えた後、クロロホルム  
10 ムを用いて抽出した。得られた有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水  
硫酸マグネシウムで乾燥した。

濾過により乾燥剤を除去した後、濾液を減圧下で濃縮し、得られた混  
合物を熱ヘキサンにより洗浄した。不溶物として得られた固体をベンゼン  
から再結晶することにより、47.2 mg (0.78 mmol)の目的物4を淡黄色  
15 粉末として収率17%で得ることができた。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.44 (s, 12H), 3.92 (s, 6H), 6.72 (s, 2H), 7.89 (s, 2H, )。

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -3.24, 56.18, 84.39, 108.30, 133.70, 142.39, 151.31, 159.59, 164.34。

20  $^{29}\text{Si NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -0.80。

続いて、5,10-ジシラ-ジシラ-5,10-ジヒドロインデノ[2,1-a]インデン  
を構成単位とする、本発明に係る有機材料としての共重合体である、ポリ  
{(3,8-ジメトキシ-5,5,10,10-テトラメチル-5,10-ジシラ-5,10-ジヒド  
ロインデノ[2,1-a]インデン-3,7-ジイル)-co-[2,5-ビス(2-エチルヘキシ

ロキシ)ベンゼン-1,4-ジエチニル]} (5) の合成の例を、上記反応式 (V) を参照して以下に説明する。

まず、前述の化合物 4 (50 mg, 0.084 mmol)、1,4-ビス(2-エチルヘキシロキシ)-2,5-ジエチニルベンゼン(32 mg, 0.084 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (9.7 mg, 8.4 mmol)、およびヨウ化銅(3.3 mg, 17.22 mmol)の3/1 トルエン/ジイソプロピルアミン(3.5 mL)溶液の混合溶液を、60度で48時間加熱攪拌した。

その後、反応混合物に水を加えクロロホルムにより抽出した。得られた有機層を、さらに5% NH<sub>4</sub>OH水溶液および飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムにより乾燥した。

濾過により乾燥剤を除去した後、濾液を減圧下濃縮し、再び少量のクロロホルムに溶解させ、メタノールより再沈殿させることにより、50 mgの目的物 5 を黄色粉末として収率 82% で得ることができた。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 0.47 (s, 12H), 0.89-0.99 (br m, 12H), 1.34 (br m, 16H), 1.80 (br m, 2H), 3.98 (br m, 10H), 6.82 (s, 2H), 7.04 (s, 2H), 7.67 (s, 2H)。平均分子量をポリスチレン換算GPCにより求めた結果、その平均分子量は(M<sub>n</sub>)は、37,500であった。

## [実施例 2]

以下に、下記の反応式 (VI) に基づく、他の合成例を説明する。

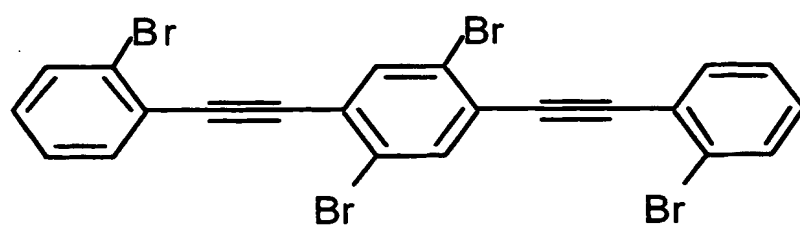
最初に、原料としての、1,4-ビス[(2-ブロモフェニル)エチニル]-2,5-ジブロモベンゼン (6) の合成方法について説明する。

最初に、1,4-ジブロモ-2,5-ジヨードベンゼン(1.15 g, 2.35 mmol)、二塩化ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) (33 mg, 47 mmol)

19

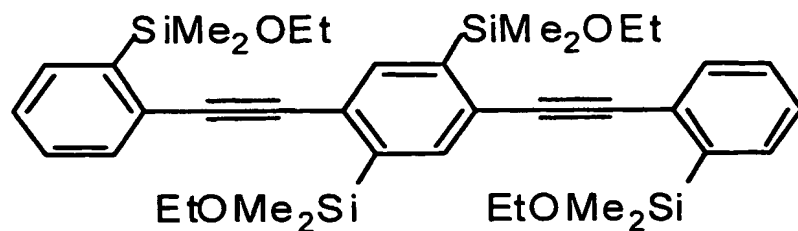
、およびヨウ化銅 (18 mg, 95  $\mu$ mol) の3/1 トルエン／トリエチルアミン (12 mL) の混合溶液に対して、2-ブロモ-1-エチニルベンゼン (90 mg, 4.98  $\mu$ mol) の3/1 トルエン／トリエチルアミン (9 mL) 溶液を室温に加え、そのまま室温で12時間撹拌した。

5 反応式 (V I)



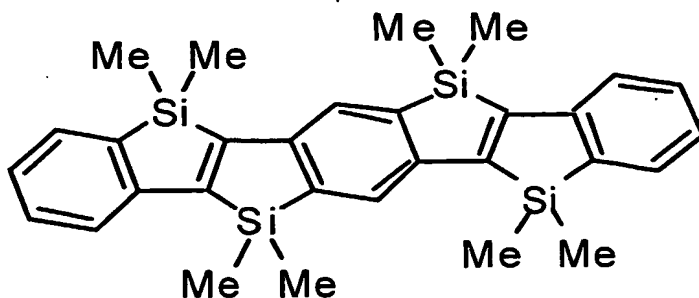
6

1) t-BuLi  
2) (Et<sub>2</sub>N)Me<sub>2</sub>SiCl  
3) EtOH/NH<sub>4</sub>Cl



7 47%

LiNaph THF, rt



8 91%

1 N塩酸水溶液を反応混合物に加えた後、塩化メチレンを用いて抽出した。得られた有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過により乾燥剤を除去した後、濾液を減圧下濃縮した。得られた混合物をベンゼンより再結晶することにより、1.17 g (1.97 mmol)の目的物6を白色固体として収率84%で得ることができた。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.20-7.35 (m, 4H), 7.59-7.65 (m, 4H), 7.83 (s, 2H)。

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  90.81, 95.00, 123.57, 124.47, 125.59, 126.40, 127.02, 130.15, 132.54, 133.66, 136.34。

Anal. Calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{Br}_4$ : C, 44.49; H, 1.70. Found: C, 44.42; H, 1.54。

続いて、上記化合物6を用いて、合成中間体としての2,5-ビス{[2-(エトキシジメチルシリル)フェニル]エチニル}-1,4-ビス(エトキシジメチルシリル)ベンゼン(7)の合成例について説明する。

まず、化合物6 (0.50 g, 0.85 mmol)のTHF溶液(35 mL)に対して、tert-ブチルリチウム/ペンタン溶液(1.6 M, 4.3 mL, 6.88 mmol)を-78度で滴下した。そのまま-78度で2時間攪拌した後、反応混合物に(N,N-ジエチルアミノ)ジメチルクロロシラン(1.3 g, 7.84 mmol)を加え、10時間かけて室温まで昇温しながら攪拌した。

その後、エチルアルコール(1 mL, 17.13 mmol)および塩化アンモニウム(23 mg, 0.43 mmol)を加え、室温で14時間攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮した後、ジエチルエーテルを加え、不溶物を濾過により除去した。

## 21

濾液を減圧下濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (5/1 hexane/EtOAc) により精製した。得られた粗生成物をさらに分取 GPC (クロロホルム) により精製することにより、272 mg (0.40 mmol) の目的化合物 7 を収率 47% で淡黄色固体として得ることができた。

5  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.53 (d,  $J = 1.8$  Hz, 24H), 1.22-1.27 (m, 12H), 3.76-3.83 (m, 8H), 7.32-7.41 (m, 4H), 7.56 (m, 2H), 7.68 (m, 2H), 7.85 (s, 2H)。

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -1.03, -0.85, 18.67, 58.87, 58.95, 93.42, 94.90, 126.76, 127.50, 127.80, 129.28, 131.96, 134.28, 10 137.65, 140.63, 141.39。

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.29, 6.36。

次に、上記化合物 7 を用いて、本発明に係る有機材料としての、5,7,12,14-テトラシラ-ジインデノ[3,2-b:3,2-h](1,5-ジヒドロ-s-インダセン) (8) の合成例を説明する。

15 リチウム (81.2 mg, 11.70 mmol) およびナフタレン (1.50 g, 11.74 mmol) の THF 溶液 (20 mL) を室温で 4 時間攪拌することによりリチウムナフタレニドを調整した。この溶液に対し、化合物 7 (1.00 g, 1.46 mmol) の THF 溶液 (6 mL) を室温に加え、5 時間攪拌した。

そして、攪拌後の溶液に対してヨウ素/THF 溶液を加え、続いて、20 飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を加え、エーテルにより抽出した。得られたエーテル層を、さらに 1 N の HCl 水溶液、続いて飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムにより乾燥した。

上記エーテル層の反応混合物を減圧下濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (5 / 1 hexane/EtOAc) により精製することにより、

## 22

0.68 g (1.33 mmol)の目的生成物 8 を収率 91%で黄色固体として得ることができた。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.49 (d,  $J = 3.3$  Hz, 24H), 7.18–7.39 (m, 4H), 7.47 (s, 2H), 7.57 (m, 2H)。

5  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -3.35, -3.30, 124.52, 126.12, 128.39, 129.97, 132.04, 140.48, 142.99, 148.04, 149.62, 163.00, 163.80。

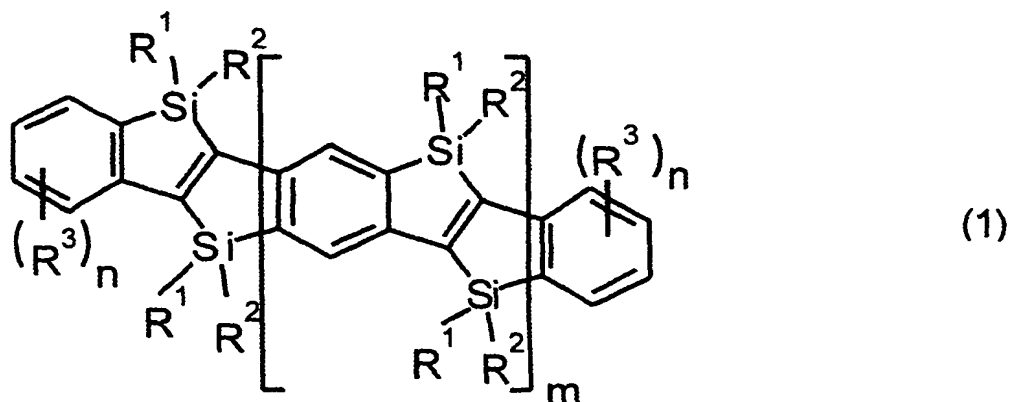
$^{29}\text{Si NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -0.90, -0.60。Anal. Calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Si}_4$ : C, 71.08; H, 6.76. Found: C, 71.31; H, 6.78。

10 続いて、化合物 3a および化合物 8 の光特性をそれぞれ調べた。まず、THF 中における UV-visible 吸収スペクトルにおいて、化合物 3a および化合物 8 の吸収極大波長は、それぞれ 360 nm および 424 nm であった。

15 一方、蛍光スペクトルにおいては、両者ともに著しく強い蛍光を示した。それぞれの発光色は青色および緑青色であり、それらの蛍光極大波長は 426 nm および 473 nm であり、発光有機材料として用いることが可能なことがわかった。

20 化合物 3a の吸収および蛍光極大波長は、類似する骨格を有する 5,10-ジヒドロインデノ[2,1-a]インデンよりも、37 nm および 64 nm もそれぞれ長波長側の値であった。

本発明の多環縮環型  $\pi$  共役材料は、前記課題を解決するために、下記の式 (1)



〔式（１）中、 $R^1$ 、および $R^2$ 、は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、１価の複素環基、フッ化アルキル基、またはハロゲン原子を示し、 $R^3$ は、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリールアルキル基、アリールチオ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基や、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 $m$ は１～５０の値をとり、 $n$ は０～４の値をとる〕にて表される化合物を有することを特徴としている。

上記構成によれば、ベンゼン環とシロール環とを縮合させた、平面型

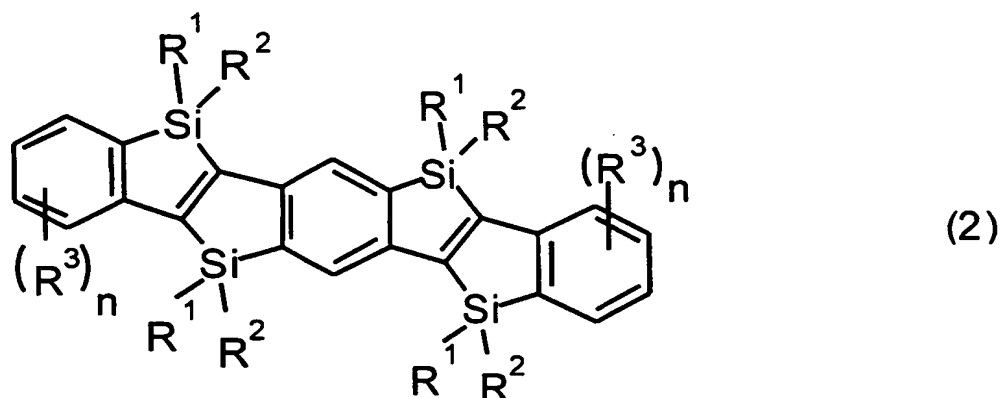


の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料であるので、高い発光特性や電荷輸送能を発揮でき、EL用等の発光有機材料や、電荷輸送有機材料などに有効に使用できる。

なお、「 $m$ は1～50の値をとり」は、 $m$ が1から50までの整数の何れかに設定されることを意味し、「 $n$ は0～4の値をとる」は、 $n$ が0から4までの整数の何れかに設定され、かつ $n$ が0～3のときは4との差の数だけ、ベンゼン環の置換基が水素原子であることを意味している。

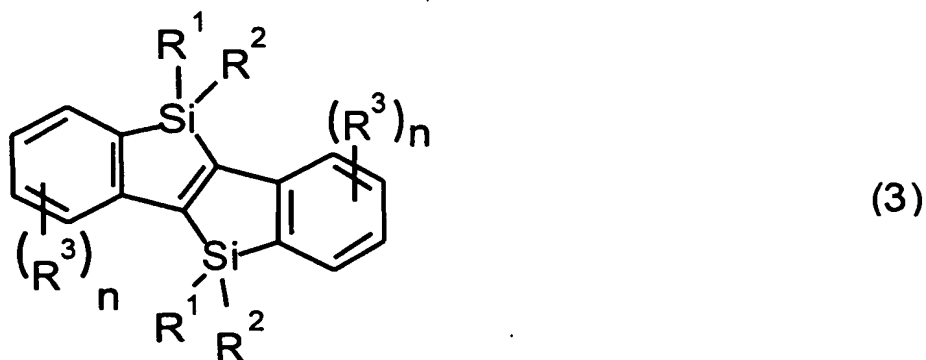
また、上記の $m$ と $n$ については、以下の各化学式でも同様である。

上記多環縮環型  $\pi$  共役有機材料では、前記化合物は、下記の式(2)



にて表されるものであってもよい。

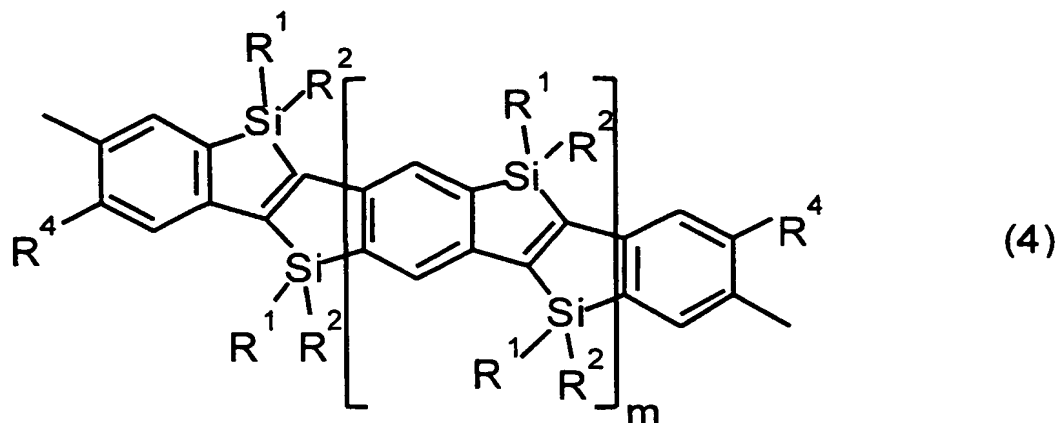
本発明の他の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料は、前記課題を解決するために、下記の式(3)



## 25

[式(3)中、 $R^1$ 、および $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、  
5 アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基、フッ化アルキル基、またはハロゲン原子を示し、また、 $R^3$ は、アルキル基、アルキルチオ基、アリールアルキル基、アリールチオ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基や、アルコキシ基、アリールオキシ基、  
10 、アリールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 $n$ は1~4の値をとる]にて表されるものであることを特徴として  
15 いる。

本発明のさらに他の多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料は、前記課題を解決するために、下記式(4)



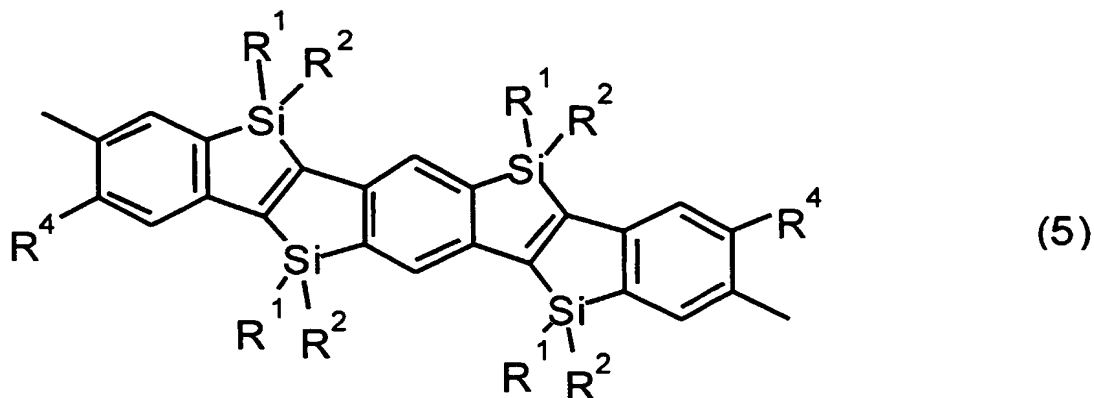
〔式（４）中、 $R^1$ 、および $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子，アルキル基，アルコキシ基，アルキルチオ基，アリール基，アリールオキシ基，アリールチオ基，アリールアルキル基，アリールアルコキシ基，アリールアルキルチオ基，アリールアルケニル基，アリールアルキニル基，アミノ基，置換アミノ基，シリル基，置換シリル基，シリルオキシ基，置換シリルオキシ基，１価の複素環基，フッ化アルキル基，またはハロゲン原子を示し、また、 $R^4$ は、アルコキシ基，アリールオキシ基，アリールアルコキシ基，アミノ基，置換アミノ基，置換シリル基，置換シリルオキシ基，ハロゲン原子，トリフルオロメチル基，カルバモイル基，置換カルバモイル基，イミノ基，置換イミノ基，オキサゾリジル基，アミノアルキル基，アルコキシアルキル基，スルフォ基，置換スルフォ基，置換スルファモイル基，リン酸エステル基，シアノ基，アリール基，またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 $m$ は０～５０の値をとる〕にて表される化合物を繰り返し単位として含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が、 $10^3 \sim 10^8$ の重合体であることを特徴としている。

上記構成によれば、平面型の多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料であるので、

27

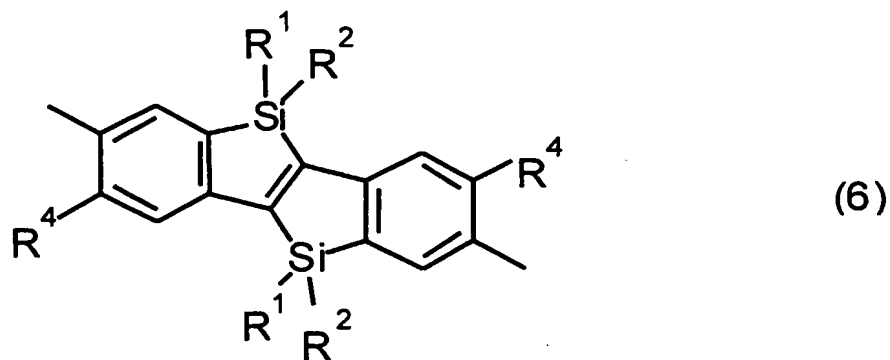
高い発光特性や電荷輸送能を発揮でき、EL用等の発光有機材料や、電荷輸送有機材料などに有用なものにできると共に、重合体であるから成形性に優れる。

上記多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料では、前記化合物は、下記の式(5)



にて表されるものであってもよい。

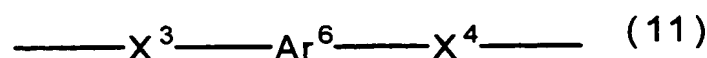
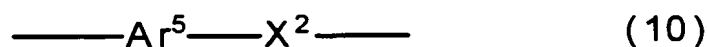
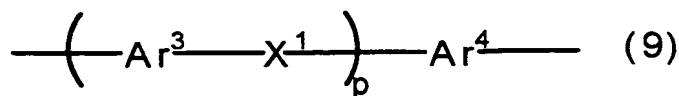
上記多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料においては、前記化合物は、下記の式(6)



にて表されるものであってもよい。

20 上記多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料では、前記重合体は、さらに、下記の式(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、および(12)

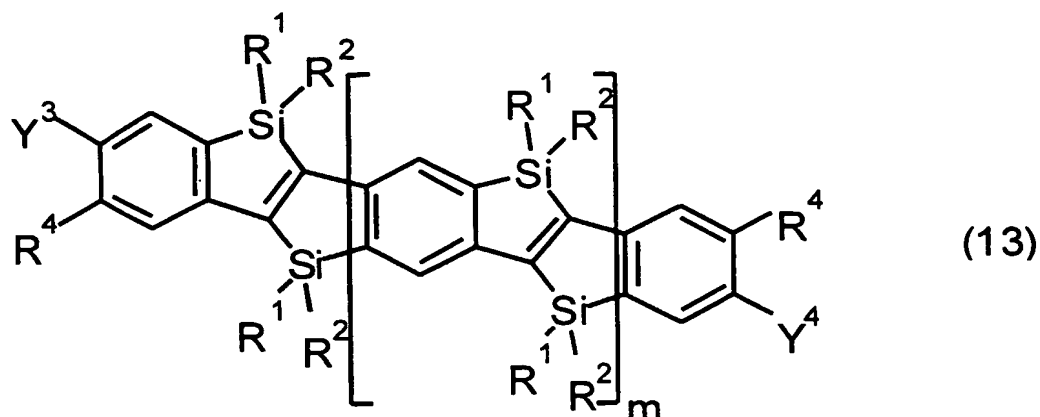
28



- 10 [式(7)～(12)中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ 、 $\text{Ar}^5$ 、および  
 $\text{Ar}^6$ は、それぞれ独立に、アリーレン基、2価の複素環基、または金  
 属錯体構造を有する2価の基を示し、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$ 、 $\text{X}^4$ 、および $\text{X}^5$   
 は、それぞれ独立に、 $-\text{CR}^4=\text{CR}^5-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^6)-$ 、 $-\text{B}(\text{R}^7)-$ 、または  
 15  $-(\text{SiR}^8\text{R}^9)_q-$ を示し、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ は、そ  
 れぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、  
 カルボキシ基、置換カルボキシ基、またはシアノ基を示し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、  
 および $\text{R}^9$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリー  
 ル基、1価の複素環基、またはアリールアルキル基を示し、 $o$ 、 $p$ 、お  
 よび $q$ は、それぞれ独立に、1～12の整数を示す]からなる群から選  
 20 択される少なくとも一つの繰り返し単位を含んでもよい。

上記構成によれば、式(4)にて示される化合物を繰り返し単位として含む重合体に、さらに上記群から選択された一つの繰り返し単位を含むことにより、上記重合体の高発光効率を維持したまま、上記重合体の発光波長を変化させることが可能となる。

本発明に係る、多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の合成中間体は、前記の課題を解決するために、下記式 (13)

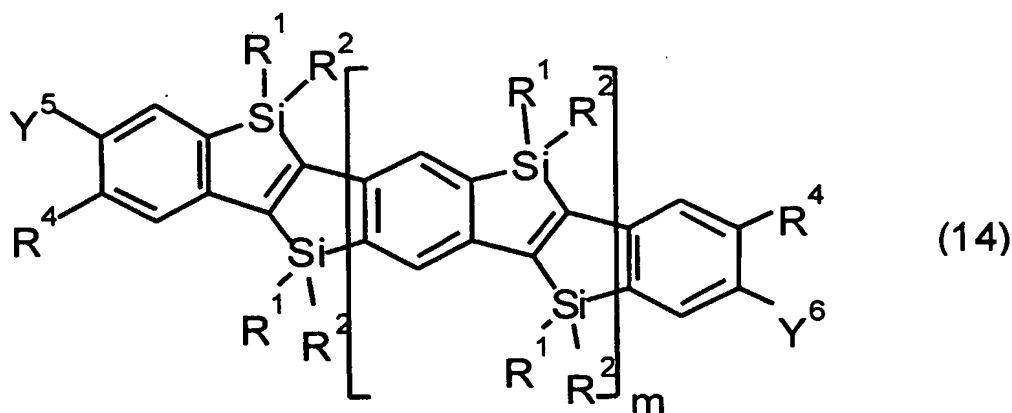


- 10 [式 (13) 中、 $R^1$ 、および  $R^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1 価の複素環基、フッ化アルキル基、またはハ
- 15 ロゲン原子を示し、また、 $R^4$  は、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、
- 20  $m$  は 0 ~ 50 の値をとり、 $Y^3$ 、および  $Y^4$  は、それぞれ独立に、リチウム、カリウム、ナトリウム、ハロゲン化マグネシウム、マグネシウムア

ミド、またはジアルキル亜鉛を示す]にて表される化合物であることを特徴としている。

上記構成によれば、 $R^4$ を備えていることで、 $Y^3$ 、および $Y^4$ をより簡便に確実に導入することができて、上述の優れた特性を有する重合体をより安定に得ることができる。上記構成では、 $Y^3$ 、および $Y^4$ は、ケイ素が結合している炭素に対してメタ位に結合していることが、 $\pi$ 共役系を直線状に延ばすことができ発光等を安定化できる。この場合では、 $R^4$ を、ケイ素が結合している炭素に対してパラ位に位置して有することが望ましい。

本発明に係る、多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料の他の合成中間体は、前記の課題を解決するために、下記式(14)



[式(14)中、 $R^1$ 、および $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基、フッ化アルキル基、またはハ

## 31

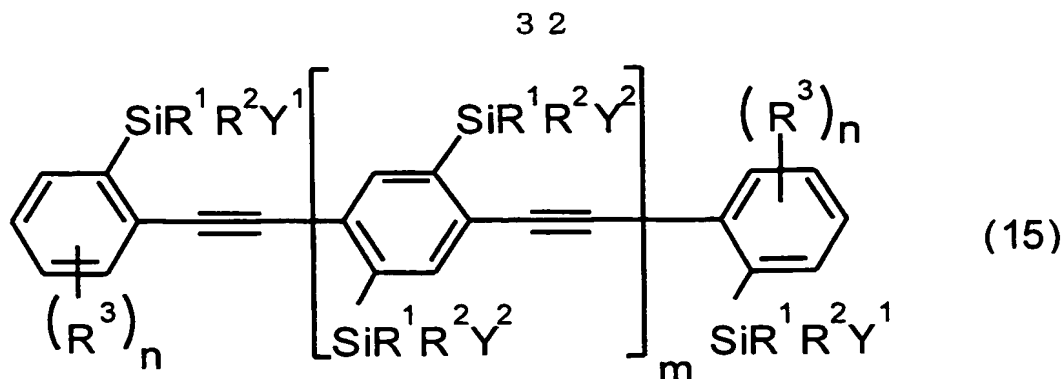
ロゲン原子を示し、また、 $R^4$ は、アルコキシ基、アリールオキシ基、ア  
リールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シ  
リルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基  
、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、  
5 アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ  
基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基  
、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、  
 $m$ は0～50の値をとり、 $Y^5$ 、および $Y^6$ は、それぞれ独立に、ハロゲ  
ン原子、ハロゲン化マグネシウム、アルキルマグネシウム、ハロゲン化  
10 亜鉛、ジアルキル亜鉛、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換  
スタンニル基、ボロン酸、またはボロン酸エステルを示す]にて表され  
る化合物であることを特徴としている。

上記構成によれば、式(1)中、式(4)で示される構造を有する化  
合物の場合には、オルトメタル化により式(13)に示されるジメタル  
15 化物へと変換することができる。さらに、これを求電子性ハロゲン化剤  
あるいは求電子性メタル化剤と処理することにより、式(14)に示さ  
れる化合物へと収率よく安定に誘導することが可能となった。

その上、式(13)あるいは式(14)で示される官能基を有する誘  
導体を原料に用いた、それ自身の、あるいは、式(7)～(12)に示  
20 すような他のモノマーとのカップリング反応により、式(4)で示され  
る化合物を繰り返し単位に少なくとも含む高分子化合物(重合体)を収  
率よく安定に得ることができる。

本発明の多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料のさらに他の合成中間体は、前記  
課題を解決するために、下記式(15)





〔式（１５）中、 $Y^1$ 、および $Y^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、または置換スタンニル基を示し、また、 $R^1$ 、および $R^2$ 、は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、１価の複素環基、フッ化アルキル基、またはハロゲン原子を示し、 $R^3$ は、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリールアルキル基、アリールチオ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基や、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 $m$ は０～５０の値をとり、 $n$ は０～４の値をとる〕に

## 3 3

て表される化合物であることを特徴としている。

上記構成によれば、前述した、優れた特性を有する多環縮環型  $\pi$  共役有機材料、およびその重合体を、分子内還元的環化反応により安定に得ることができる。上記合成中間体では、 $R^3$  の少なくとも一つは、それが結合しているベンゼン環に結合しているケイ素の結合位置に対してパラ位に結合していることが好ましい。これにより、前記の重合体の合成に好適な合成中間体（前記の式（13）や式（14））を効率よく得ることができる。

また、上記合成中間体においては、ベンゼン環に結合したケイ素は、三重結合炭素との結合位置に対してオルト位置が好ましい。これによって、分子内還元的環化反応の進行を促進できる。

本発明に係る、多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の製造方法は、前記の課題を解決するために、有機ケイ素基を有するアリールアセチレン系化合物に対して、金属還元剤を反応させ、分子内還元的環化反応を進行させて、前記の式（1）にて表される化合物を得ることを特徴としている。

上記方法によれば、前述した、優れた特性を有する多環縮環型  $\pi$  共役有機材料およびその合成中間体を、分子内還元的環化反応により、効率よく得ることができる。

上記製造方法では、アリールアセチレン系化合物は、フェニルアセチレン系化合物であることが好ましい。上記方法によれば、アリールアセチレン系化合物は、フェニルアセチレン系化合物とすることで、分子内還元的環化反応をより安定に進行させることが可能となる。

尚、発明を実施するための最良の形態の項においてなした具体的な実施態様または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにする

ものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求の範囲内で、いろいろと変更して実施することができるものである。

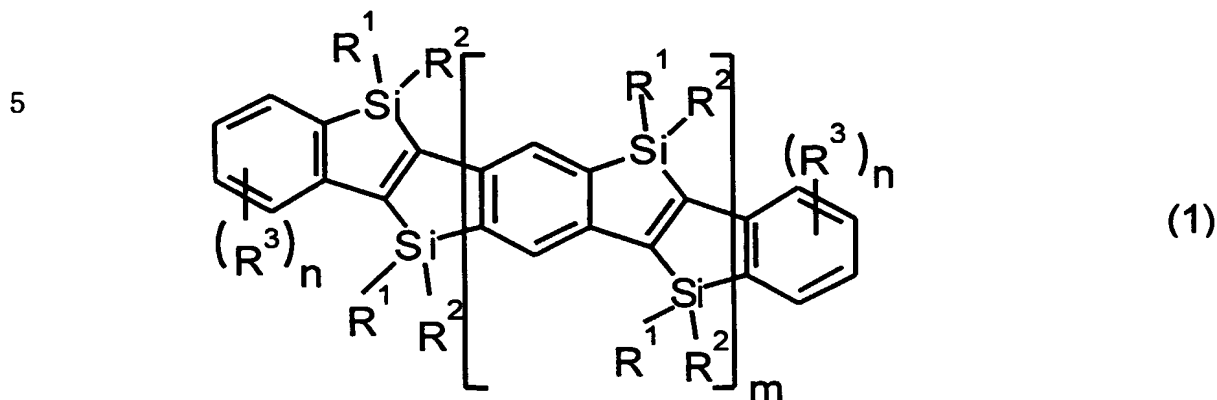
## 5 産業上の利用の可能性

本発明の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料、その合成中間体、および多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の製造方法は、以上のように、有機ケイ素を置換基に有するベンゼン環を炭化水素として、三重結合を備えた直鎖式炭化水素（アリールアセチレン系化合物、フェニルアセチレン系化合物）に対して、金属還元剤を反応させることにより、ケイ素と三重結合を有する炭素との間にて、分子内還元的環化反応を進行させて得られるものである。

本発明の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料は、発光材料や電荷輸送材料として使用可能な新規な化合物である。

また、本発明の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の製造方法は、従来のような特殊な高温熱分解反応を省いて、①大量合成に向き、②高分子合成に必要な官能基をもつ誘導体の合成が可能となり、および③多環縮環型の化合物の合成にも応用できて、上述した有用な多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の製造を安定に、確実化できる。

1. 多環縮環型  $\pi$  共役有機材料は、下記の式 (1)



10 [式 (1) 中、 $R^1$ 、および  $R^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、

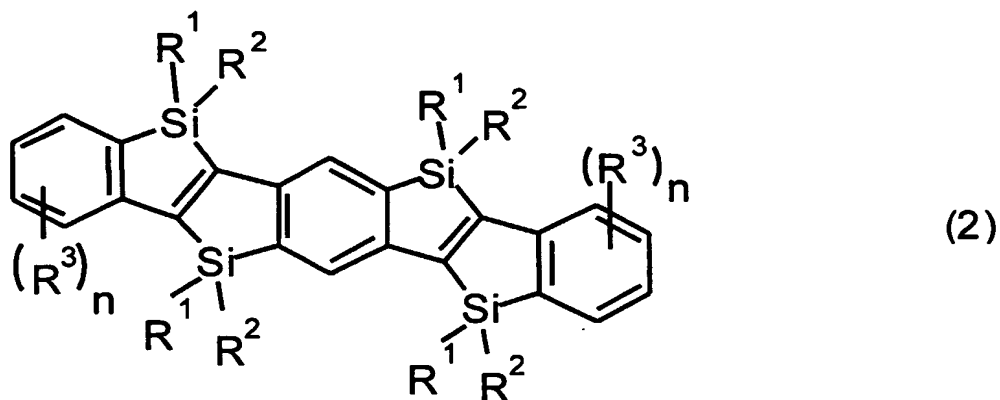
15 置換シリルオキシ基、1 価の複素環基、フッ化アルキル基、またはハロゲン原子を示し、 $R^3$  は、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリールアルキル基、アリールチオ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基や、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、

20 置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基

36

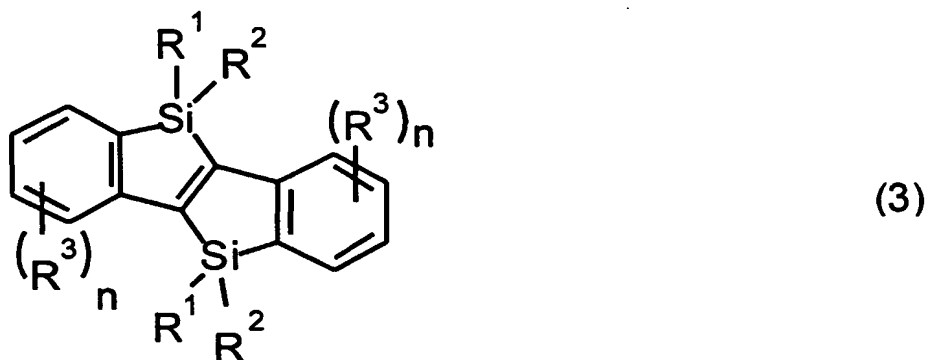
を示し、 $m$ は1～50の値をとり、 $n$ は0～4の値をとる]にて表される化合物を有するものである。

2. 請求の範囲第1項に記載の多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料は、前記化合物が、下記の式(2)



にて表されるものである。

3. 多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料は、下記の式(3)

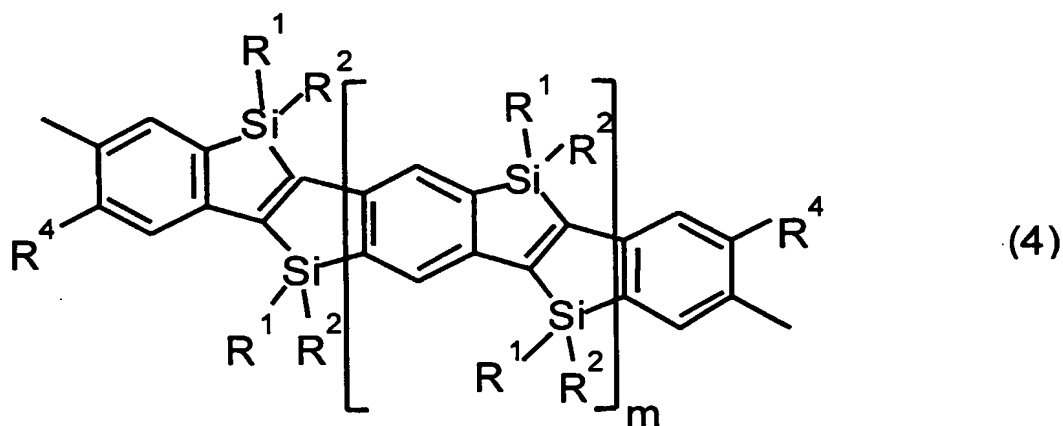


[式(3)中、 $R^1$ 、および $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基、フッ化アルキル基、またはハロゲン原子を示し、また、 $R^3$ は、アルキル基、アルキルチオ基、アリール

20

アルキル基, アリールチオ基, アリールアルキルチオ基, アリールアルケニル基, アリールアルキニル基や, アルコキシ基, アリールオキシ基, アリールアルコキシ基, アミノ基, 置換アミノ基, 置換シリル基, 置換シリルオキシ基, ハロゲン原子, トリフルオロメチル基, カルバモイル基, 置換カルバモイル基, イミノ基, 置換イミノ基, オキサゾリジル基, アミノアルキル基, アルコキシアルキル基, スルフォ基, 置換スルフォ基, 置換スルファモイル基, リン酸エステル基, シアノ基, アリール基, またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 $n$ は1~4の値をとる]にて表されるものである。

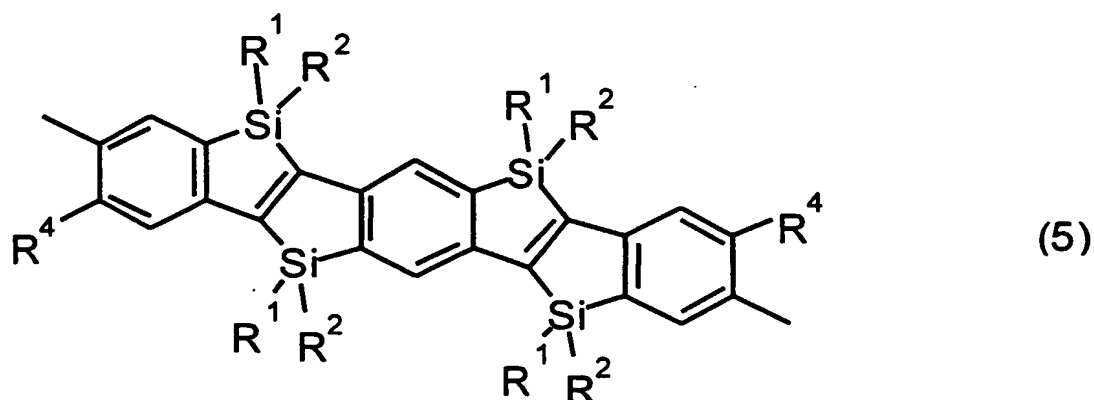
4. 多環縮環型  $\pi$  共役有機材料は、下記式 (4)



[式 (4) 中、 $R^1$ 、および  $R^2$  は、それぞれ独立に、水素原子, アルキル基, アルコキシ基, アルキルチオ基, アリール基, アリールオキシ基, アリールチオ基, アリールアルキル基, アリールアルコキシ基, アリールアルキルチオ基, アリールアルケニル基, アリールアルキニル基, アミノ基, 置換アミノ基, シリル基, 置換シリル基, シリルオキシ基, 置換シリルオキシ基, 1 価の複素環基, フッ化アルキル基, またはハロゲン原子を示し、また、 $R^4$  は、アルコキシ基, アリールオキシ基, アリ

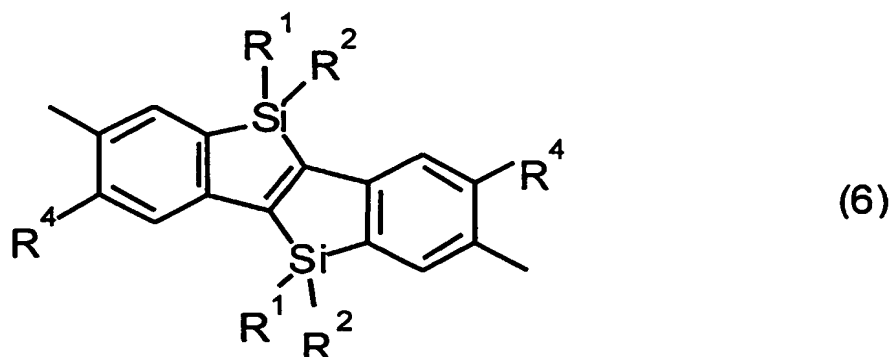
ールアルコキシ基, アミノ基, 置換アミノ基, 置換シリル基, 置換シリルオキシ基, ハロゲン原子, トリフルオロメチル基, カルバモイル基, 置換カルバモイル基, イミノ基, 置換イミノ基, オキサゾリジル基, アミノアルキル基, アルコキシアルキル基, スルフォ基, 置換スルフォ基, 置換スルファモイル基, リン酸エステル基, シアノ基, アリール基, またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 $m$  は 0 ~ 50 の値をとる] にて表される化合物を繰り返し単位として含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が 103 ~ 108 の重合体である。

5. 請求の範囲第 4 項に記載の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料は、前記化合物が、下記の式 (5)



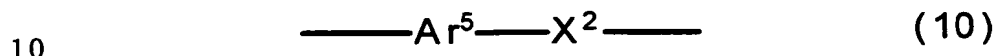
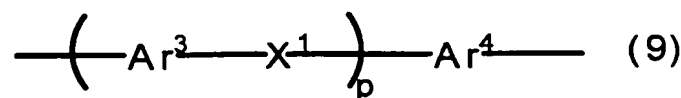
にて表されるものである。

6. 請求の範囲第 4 項に記載の多環縮環型  $\pi$  共役有機材料は、前記化合物が、下記の式 (6)



にて表されるものである。

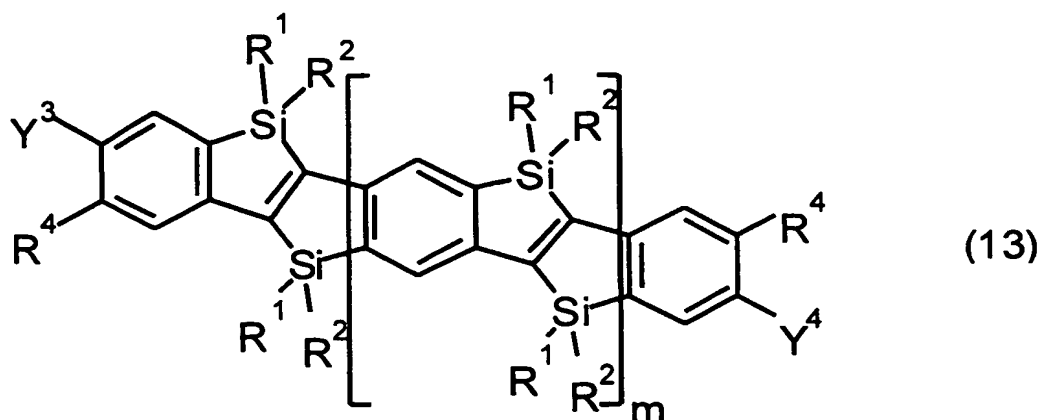
7. 請求の範囲第4項に記載の多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料は、前記重合体が、さらに、下記の式(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、および(12)



[式(7)～(12)中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ 、 $\text{Ar}^5$ 、および $\text{Ar}^6$ は、それぞれ独立に、アリーレン基、2価の複素環基、または金属錯体構造を有する2価の基を示し、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$ 、 $\text{X}^4$ 、および $\text{X}^5$ は、それぞれ独立に、 $\text{---CR}^4=\text{CR}^5\text{---}$ 、 $\text{---C}\equiv\text{C---}$ 、 $\text{---N(R}^6\text{)---}$ 、 $\text{---B(R}^7\text{)---}$ 、または $\text{---(SiR}^8\text{R}^9\text{)}_q\text{---}$ を示し、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリアル基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、またはシアノ基を示し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、および $\text{R}^9$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリアル基、1価の複素環基、またはアリアルアルキル基を示し、 $o$ 、 $p$ 、および $q$ は、それぞれ独立に、1～12の整数を示す]からなる群から選択される少なくとも一つの繰返し単位を含むものである。

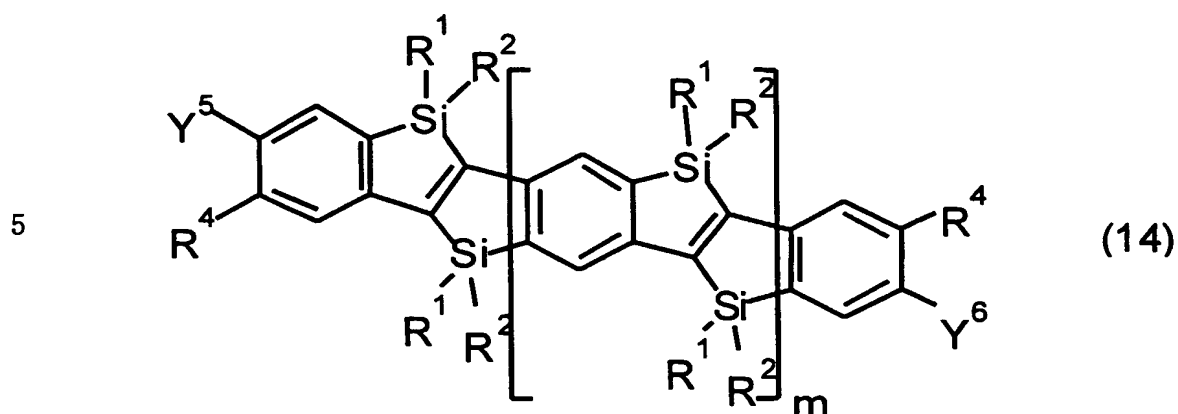


8. 多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の合成中間体は、下記式 (13)



[式 (13) 中、 $R^1$ 、および  $R^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、アル  
 10 キル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ  
 基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、ア  
 リールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基  
 、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基  
 、置換シリルオキシ基、1 価の複素環基、フッ化アルキル基、またはハ  
 15 ロゲン原子を示し、また、 $R^4$  は、アルコキシ基、アリールオキシ基、ア  
 リールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シ  
 リルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基  
 、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、  
 アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ  
 20 基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基  
 、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、  
 $m$  は 0 ~ 50 の値をとり、 $Y^3$ 、および  $Y^4$  は、それぞれ独立に、リチウ  
 ム、カリウム、ナトリウム、ハロゲン化マグネシウム、マグネシウムア  
 ミド、またはジアルキル亜鉛を示す] にて表される化合物である。

9. 多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の合成中間体は、下記式 (14)

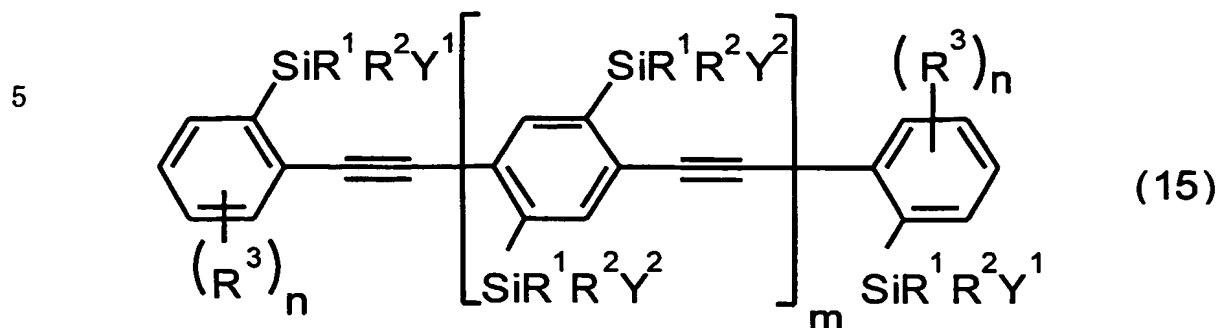


[式 (14) 中、 $R^1$ 、および  $R^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、アル  
 10 キル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ  
 基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、ア  
 リールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基  
 、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基  
 、置換シリルオキシ基、1 価の複素環基、フッ化アルキル基、またはハ  
 15 ロゲン原子を示し、また、 $R^4$  は、アルコキシ基、アリールオキシ基、ア  
 リールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シ  
 リルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基  
 、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、  
 アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ  
 20 基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基  
 、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、  
 $m$  は 0 ~ 50 の値をとり、 $Y^5$ 、および  $Y^6$  は、それぞれ独立に、ハロゲ  
 ン原子、ハロゲン化マグネシウム、アルキルマグネシウム、ジアルキル  
 亜鉛、ハロゲン化亜鉛、シリル基、置換シリル基、スタニル基、置換

## 42

スタンニル基，ボロン酸，またはボロン酸エステルを示す]にて表される化合物である。

10. 多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の合成中間体は、下記式 (15)

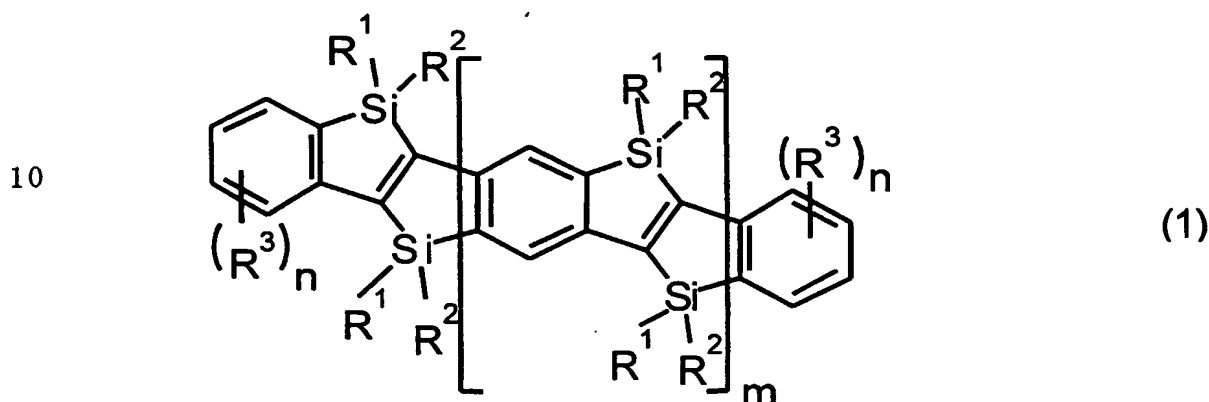


[式 (15) 中、 $Y^1$ 、および  $Y^2$  は、それぞれ独立に、水素原子，ハロ  
 10 ゲン原子，アルコキシ基，アルキルチオ基，アリーロキシ基，アリー  
 ルチオ基，シリル基，置換シリル基，スタンニル基，または置換スタン  
 ニル基を示し、また、 $R^1$ 、および  $R^2$  は、それぞれ独立に、水素原子，  
 アルキル基，アルコキシ基，アルキルチオ基，アリール基，アリーロ  
 キシ基，アリールチオ基，アリールアルキル基，アリールアルコキシ基  
 15 ，アリールアルキルチオ基，アリールアルケニル基，アリールアルキニ  
 ル基，アミノ基，置換アミノ基，シリル基，置換シリル基，シリルオキ  
 シ基，置換シリルオキシ基，1価の複素環基，フッ化アルキル基，また  
 はハロゲン原子を示し、 $R^3$  は、水素原子，アルキル基，アルキルチオ基  
 ，アリールアルキル基，アリールチオ基，アリールアルキルチオ基，ア  
 20 リールアルケニル基，アリールアルキニル基や，アルコキシ基，アリー  
 ルオキシ基，アリールアルコキシ基，アミノ基，置換アミノ基，置換シ  
 リル基，置換シリルオキシ基，ハロゲン原子，トリフルオロメチル基，  
 カルバモイル基，置換カルバモイル基，イミノ基，置換イミノ基，オキ  
 サゾリジル基，アミノアルキル基，アルコキシアルキル基，スルフォ基

## 43

、置換スルフォ基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 $m$ は0～50の値をとり、 $n$ は0～4の値をとる]にて表される化合物である。

- 5 11. 多環縮環型  $\pi$  共役有機材料の製造方法は、有機ケイ素基を有するアリールアセチレン系化合物に対して、金属還元剤を反応させ、分子内還元的環化反応を進行させて、下記の式(1)



- [式(1)中、 $R^1$ 、および $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基、フッ化アルキル基、またはハロゲン原子を示し、 $R^3$ は、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリールアルキル基、アリールチオ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基や、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバ
- 15
- 20

## 44

モイル基，置換カルバモイル基，イミノ基，置換イミノ基，オキサゾリ  
ジル基，アミノアルキル基，アルコキシアルキル基，スルフォ基，置換  
スルフォ基，置換スルファモイル基，リン酸エステル基，シアノ基，ア  
リール基，またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基  
5 を示し、mは0～50の値をとり、nは0～4の値をとる]にて表され  
る化合物を得るものである。

12. 請求の範囲第11項に記載の多環縮環型 $\pi$ 共役有機材料の製造方  
法は、アリールアセチレン系化合物が、フェニルアセチレン系化合物で  
ある。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. .  
PCT/JP03/10538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C07F7/08, C08G61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C07F7/08, C08G61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	MA Zhongxin et al., Design and synthesis of novel blue-light-emitting photoluminescent monomers and polymers, Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 1997, Vol.38, No.2, pages 249 to 250, schemes 1, 2	3 1-2, 4-12
X A	KOWALIK, Janusz et al., Diphenylacetylene and the LICKOR Superbase: o, o'-Dimetalation and Reaction with Electrophiles. A Convenient Synthesis of o, o'-Disubstituted Diphenylacetylenes, Journal of Organic Chemistry, 2001, Vol.66, No.9, pages 3229 to 3231, scheme 1, table 1	10 11-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search  
22 September, 2003 (22.09.03)

Date of mailing of the international search report  
07 October, 2003 (07.10.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/10538

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C07F7/08, C08G61/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C07F7/08, C08G61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	MA, Zhongxin et al., Design and synthesis of novel blue-light-emitting photoluminescent monomers and polymers, Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 1997, Vol. 38 No. 2, p. 249-250 Scheme 1, Scheme 2	3 1-2, 4-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.09.03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	KOWALIK, Janusz et al., Diphenylacetylene and the LICKOR Superbase: o,o'-Dimetalation and Reaction with Electrophiles. A Convenient Synthesis of o,o'-Disubstituted Diphenylacetylenes Journal of Organic Chemistry, 2001, Vol.66 No.9, p.3229-3231 Scheme 1, Table 1	10 11-12